

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 401 891

D1

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 78 25488

(54) Procédé et catalyseur d'oxyhalogénération d'une charge oléfinique.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). C 07 C 17/15, 21/02.

(22) Date de dépôt 5 septembre 1978, à 14 h 55 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 6 septembre 1977,
n. 37.132/1977 au nom de la demanderesse.

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 13 du 30-3-1978.

(71) Déposant : Société dite : IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, résidant en Grande-Bretagne.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : Idem (71)

(74) Mandataire : Rinuy, Santarelli.

La présente invention concerne la production de composés oléfiniques monohalogénés par oxyhalogénéation des oléfines correspondantes.

Elle concerne également un catalyseur intéressant à utiliser dans ce procédé.

Les procédés de production d'oléfin monohalogénée par oxyhalogénéation de l'oléfine correspondante se heurtent à de nombreuses difficultés. Il en est ainsi notamment dans le cas de l'oxychloration de mono-oléfin, principalement l'éthylène. Tout pousse à mettre au point un procédé rentable d'oxychloration de l'éthylène en une seule étape pour former du chlorure de vinyle comme produit principal. En effet, de nombreuses tentatives ont été faites pour trouver un procédé de ce genre, et ces tentatives ont coûté beaucoup de temps et d'argent. Elles ont été orientées principalement sur la recherche d'un catalyseur efficace d'oxychloration. De nombreux mélanges de catalyseurs et d'un cocatalyseur ont été proposés. Par exemple, on a proposé des catalyseurs à base d'un composé de palladium et de cuivre. Mais les procédés basés sur l'utilisation de catalyseurs connus ont réellement de graves inconvénients. Ainsi, dans l'oxychloration de l'éthylène, ces inconvénients comprennent les faibles taux de transformation sur la base de la matière première, et notamment sur la base d'un agent de chloration, les sélectivités médiocres envers le chlorure de vinyle que l'on désire obtenir comme produit, la formation de quantités considérables de sous-produits indésirables ou la combustion d'une grande quantité d'éthylène avec formation d'oxydes de carbone.

Le but de la présente invention est de trouver un procédé d'oxyhalogénéation très perfectionné, par lequel ces inconvénients sont très réduits et qui contribue donc dans une large mesure au progrès de la technique.

Selon l'un de ses aspects, l'invention offre un procédé d'oxyhalogénéation d'une charge oléfinique en vue d'obtenir une oléfine monohalogénée, procédé qui consiste à faire réagir à température élevée en phase gazeuse une oléfine avec une source d'halogène et d'oxygène moléculaire en présence d'un catalyseur, fixé sur un support, dont la composition renferme

un composé de palladium, un composé de cuivre, un composé de fer et un composé de métal alcalin.

Il est apprécié d'incorporer à la composition du catalyseur un composé d'un métal des terres rares. On peut utiliser des composés de différents métaux des terres rares. Un composé avantageux d'un métal des terres rares contient une quantité notable d'un composé de cérium.

A titre d'exemples de composés de métaux alcalins, on peut mentionner des composés de sodium et de lithium. On préfère utiliser un composé de sodium.

Les composés des métaux que renferme la composition du catalyseur sont avantageusement mais non nécessairement les halogénures qui correspondent à l'halogène du composé monohalogéné que l'on produit. Dans un procédé d'oxychloration, par exemple de l'éthylène, les composés des métaux sont avantageusement les chlorures. Lorsque la composition est utilisée dans le procédé d'oxychloration, elle peut exister sous la forme d'un mélange de chlorures, d'oxychlorures, d'oxydes et d'hydroxydes. On peut aussi utiliser des composés de métaux tels que nitrates, oxydes, carbonates, oxalates et acétates qui sont convertis en chlorures ou en lesdits mélanges contenant des chlorures, dans les conditions d'oxychloration.

Chaque composant de la composition du catalyseur de l'invention est en relation compliquée avec un ou plusieurs des autres composants de cette composition. Bien que certaines théories puissent être proposées pour expliquer cette relation, le résultat pratique est que les très bons résultats que donne le procédé de la présente invention ne sont pas obtenus si tous les composants du catalyseur ne sont pas présents. Lorsque le composé de métal des terres rares est incorporé à la composition du catalyseur, ce composé est aussi en relation avec un ou plusieurs des autres composants de la composition et prend lui aussi une part bénéfique à la rentabilité du procédé.

Selon une autre particularité très avantageuse de la présente invention, on a trouvé qu'il existe une relation compliquée entre les rapports atomiques des divers métaux entrant dans la composition du catalyseur. Lorsqu'on utilise ces rapports atomiques et notamment lorsqu'on utilise les rapports

atomiques préférés, les avantages du procédé de l'invention apparaissent plus nettement. Ces avantages comprennent des taux élevés de conversion de l'agent de chloration, de fortes sélectivités, des taux relativement faibles de formation de produits indésirables tels que le dichloréthylène et le 1,1,2-trichloréthane et une combustion relativement faible de l'éthylène. Ces avantages n'ont pas été offerts par les procédés antérieurs.

On préfère utiliser un rapport atomique du palladium au cuivre dans la plage de 1 atome de palladium pour 0,25 à 10 atomes de cuivre. Des catalyseurs représentatifs contiennent 1 atome de palladium pour 1 à 3 atomes de cuivre et notamment pour 1,7 à 2,8 atomes de cuivre.

Le rapport atomique du fer au palladium se situe avantageusement dans la plage de 1 : 1 à 20 : 1. De préférence, ce rapport atomique se situe dans la plage de 4 à 10 atomes de fer pour 1 atome de palladium. Le rapport atomique de métal des terres rares au palladium est avantageusement compris dans la plage de 1,1 à 15,1. De préférence, ce rapport atomique se situe dans la plage de 3 : 1 à 8 : 1.

Le rapport atomique du métal alcalin au palladium est avantageusement compris dans la plage de 10 : 1 à 30 : 1. De préférence, ce rapport atomique se situe dans la plage de 15 : 1 à 25 : 1.

La proportion en poids de palladium sur la base du catalyseur fixé sur un support va, de préférence de 0,05 à 0,5 %.

Le catalyseur peut être fixé sur des supports connus, par exemple de la silice et de l'alumine. La surface spécifique du support peut varier entre de larges limites, mais elle se situe habituellement dans la plage de 0,1 à 20 m²/g.

Le catalyseur fixé sur un support peut être utilisé en lit fixe, mobile ou fluidisé, en particules de dimensions convenables.

La charge utilisée dans le procédé de l'invention est essentiellement oléfinique. Des oléfines que l'on peut utiliser comme corps réactionnels comprennent, par exemple, l'éthylène, le propylène, des oléfines à chaîne droite et ramifiée contenant 4 ou plus de 4 atomes de carbone et une oléfine cyclique telle que le cyclohexène.

Une oléfine particulièrement avantageuse à utiliser dans le procédé de l'invention est l'éthylène. Cette oléfine peut aussi contenir un composant hydrocarboné saturé, par exemple des charges du commerce principalement formées d'éthylène mais contenant aussi une faible proportion d'éthane.

Les températures de réaction que l'on utilise dépendent à un degré considérable du corps réactionnel impliqué. Dans le cas de l'éthylène, les températures de réaction se situent avantageusement dans la plage de 250 à 400°C et de préférence de 300 à 370°C.

La source d'agent de chloration dans le procédé de l'invention peut être le chlore, le gaz chlorhydrique ou des substances telles que le chlorure d'ammonium qui se décomposent par chauffage en donnant du gaz chlorhydrique. La source d'agent de chloration est très avantageusement le gaz chlorhydrique.

La source d'oxygène peut être l'oxygène lui-même, l'air ou de l'air enrichi en oxygène. Lorsqu'on utilise l'oxygène lui-même, le produit organique, les sous-produits et l'eau sont séparés et les gaz résiduels sortants peuvent être recyclés après des opérations convenables de contrôle et d'analyse.

Les rapports molaires de l'éthylène, de l'oxygène et du gaz chlorhydrique sont de préférence choisis de manière qu'il y ait 0,5 à 1 mole d'oxygène et 0,9 à 1,5 mole de gaz chlorhydrique pour chaque mole d'éthylène. Le rapport molaire éthylène : gaz chlorhydrique le plus avantageux est de l'ordre de 1 : 1.

Dans le procédé de l'invention, les produits désirés peuvent être recueillis par des opérations classiques. Tous dichloréthanés contenus dans le produit organique brut peuvent être recyclés et on peut ainsi obtenir une plus grande quantité de produit désiré, c'est-à-dire le chlorure de vinyle.

L'invention concerne également un catalyseur d'oxychloration fixé sur un support, dont la composition a été indiquée ci-dessus.

L'invention est illustrée par les exemples suivants.

EXEMPLE 1

Le support du catalyseur consiste en une α -alumine

de surface spécifique égale à $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$ et dont les particules se situent dans la plage de 50 à 100 μm . On ajoute à une solution faible d'acide chlorhydrique 0,5 g de PdCl_2 , 0,48 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3,65 g de FeCl_3 , 6,3 g de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et 3,95 g de NaCl. On ajoute 120 g du support à la solution contenant les chlorures métalliques. Le mélange est agité continuellement à 100–150°C pendant une demi-heure à une heure, période pendant laquelle le catalyseur (catalyseur A) sèche.

D'autres catalyseurs ont été préparés de la même manière ; leur composition est indiquée sur le tableau I.

TABLEAU I

Catalyseur	Rapports atomiques des métaux				
	<u>Pd</u>	<u>Cu</u>	<u>Fe</u>	<u>Ce</u>	<u>Na</u>
A	1	1	8	6	24
B	1	2	5	6	19
C	1	3	3	5	16
D	1	2	4	5	17
E	1	2	5	8	21
F	1	2	16	0	24

EXEMPLE 2

L'appareil utilisé consiste en un tube vertical en verre résistant à la chaleur de 30 cm de longueur et 2,5 cm de diamètre, surmonté d'un four électrique. Le tube contient 95 g d'un ou plusieurs catalyseurs. On fait passer de l'éthylène, du gaz chlorhydrique et de l'air séparément dans le tube et on maintient le catalyseur en lit fluidisé ; on recueille le produit et on l'analyse par des opérations classiques. La proportion $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{HCl} : \text{O}_2$ (air exprimé en oxygène) est égale à 1 : 1 : 0,87.

Les conditions de température et les résultats obtenus sont reproduits sur le tableau II.

TABLEAU II

	Tempé- rature °C	Cata- lyseur	Taux de conver- sion de HCl, %	Sélectivité, % en volume/ volume envers les produits spécifiques			Combustion CO ₂
				CV	1,1-di	EDC	
5	364	A	91,5	47,8	9,6	32,2	8,7
	362	B	91,6	57,5	4,6	29,0	7,1
	365	C	90,6	40,9	8,5	36,5	14
	365	D	86,4	44,0	7,5	36,7	12,2
10	361	E	83,2	56,9	9,0	22,0	12,1
	362	F	84,2	51,7	9,0	27,1	12,2

Transformation

15 A des fins de comparaison, on a préparé trois catalyseurs G, H et I en suivant dans ses grandes lignes le mode opératoire de l'exemple 1, mais sans incorporer tous les composants nécessaires des catalyseurs conformes à l'invention. Leur composition est indiquée sur le tableau III suivant.

TABLEAU III

	Catalyseur	Rapports atomiques des métaux				
		Pd	Cu	Fe	Ce	Na
20	G	1	0	16	0	24
	H	1	2	0	5	17
	I	1	0	10	6	24

25 On a effectué des essais de la manière décrite dans l'exemple 2 ; les résultats sont reproduits sur le tableau IV.

TABLEAU IV

	Tempé- rature °C	Cata- lyseur	Taux de transfor- mation de HCl, %	Sélectivité, % en volume/ volume envers des produits spécifiques			Combustion CO ₂
				CV	1,1-di	EDC	
30	362	G	34,6	54,1	1,76	14,7	29,5
	367	H	78,9	34,2	12,5	38,2	14,6
	361	I	44,7	60,5	3,6	11,9	23,7

35 Dans les exemples ci-dessus, on a utilisé les abréviations suivantes :

CV signifie chlorure de vinyle

1,1-di signifie 1,1-dichloréthane

EDC signifie 1,2-dichloréthane

REVENDICATIONS

1. - Procédé d'oxyhalogénéation d'une charge oléfinique pour produire une oléfine monohalogénée, procédé caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir à température élevée en phase gazeuse une oléfine avec une source d'halogène et d'oxygène moléculaire en présence d'un catalyseur qui est fixé sur un support et qui contient un composé de palladium, un composé de cuivre, un composé de fer et un composé d'un métal alcalin.
2. - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'un composé de métal des terres rares est également incorporé à la composition du catalyseur.
3. - Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que le composé de métal alcalin est un composé de sodium.
4. - Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le rapport atomique du cuivre au palladium dans la composition du catalyseur est situé dans la plage de 0,25 : 1 à 10 : 1.
5. - Procédé suivant la revendication 4, caractérisé par le fait que le rapport atomique du cuivre au palladium dans la composition du catalyseur se situe entre 1 : 1 et 3 : 1.
6. - Procédé suivant la revendication 5, caractérisé par le fait que le rapport atomique du cuivre au palladium dans la composition du catalyseur se situe dans la plage de 1,7 : 1 à 2,8 : 1.
7. - Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le rapport atomique du fer au palladium dans la composition du catalyseur se situe dans la plage de 1 : 1 à 20 : 1, de préférence de 4 : 1 à 10 : 1.
8. - Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le rapport atomique du métal des terres rares au palladium dans la composition du catalyseur se situe dans la plage de 1 : 1 à 15 : 1, de préférence de 3 : 1 à 8 : 1.
9. - Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le rapport

atomique du métal alcalin au palladium dans la composition du catalyseur se situe dans la plage de 10 : 1 à 30 : 1, de préférence de 15 : 1 à 25 : 1.

5 10. - Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la proportion en poids de palladium dans le catalyseur fixé sur un support se situe dans la plage de 0,05 à 5 %.

10 11. - Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les composés des métaux dans la composition du catalyseur sont les chlorures.

12. - Procédé suivant la revendication 11, caractérisé par le fait que la source d'halogène réactionnel est le gaz chlorhydrique.

15 13. - Procédé suivant la revendication 12, caractérisé par le fait que l'oléfine réactionnelle est l'éthylène.

14. - Procédé suivant la revendication 13, caractérisé par le fait que la température de réaction se situe dans la plage de 250 à 400°C, de préférence de 330 à 370°C.

20 15. - Procédé suivant l'une des revendications 12 à 14, caractérisé par le fait que les proportions molaires d'éthylène, d'oxygène et de gaz chlorhydrique sont choisies de manière qu'il y ait 0,5 à 1 mole d'oxygène et 0,9 à 1,5 mole de gaz chlorhydrique pour chaque mole d'éthylène.

25 16. - A titre de produits industriels nouveaux, des oléfines monohalogénées obtenues par un procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes.

30 17. - Catalyseur oxyhalogéné fixé sur un support, caractérisé par le fait qu'il est formé d'un composé de palladium, d'un composé de cuivre, d'un composé de fer et d'un composé d'un métal alcalin comme indiqué dans l'une quelconque des revendications 1 à 11.

THIS PAGE BLANK (USPTO)